

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-120278

(P2002-120278A)

(43) 公開日 平成14年4月23日 (2002. 4. 23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
B 2 9 C 55/02		B 2 9 C 55/02	4 F 1 0 0
65/02		65/02	4 F 2 1 0
B 3 2 B 15/08	1 0 4	B 3 2 B 15/08	1 0 4 A 4 F 2 1 1
// B 2 9 K 67:00		B 2 9 K 67:00	
105:22		105:22	
審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-312788(P2000-312788)

(22) 出願日 平成12年10月13日 (2000. 10. 13)

(71) 出願人 390003193

東洋鋼板株式会社

東京都千代田区四番町 2 番地12

(72) 発明者 松井 建造

山口県下松市東豊井1296番地の1 東洋鋼
板株式会社技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属板被覆用樹脂フィルムの製造方法、金属板被覆用樹脂フィルム、樹脂フィルム被覆金属板の製造方法、樹脂フィルム被覆金属板およびそれを成形してなる缶

(57) 【要約】

【課題】 金属板に無配向状態で被覆しやすい金属板被覆用樹脂フィルムの製造方法、それを用いて作成した金属板被覆用樹脂フィルム、金属板に無配向状態で被覆しやすい樹脂フィルム被覆金属板の製造方法、それを用いて作成した樹脂フィルム被覆金属板、およびそれを成形してなる缶を提供する。

【解決手段】 熱可塑性樹脂を加熱溶解してTダイから連続的に帯状に押し出して冷却固化し、次いでガラス転移温度以上の低温の一定温度範囲で延伸加工した後、熱固定せずに、または延伸加工した後延伸加工温度以上の低温の一定の温度範囲で熱固定して延伸フィルムを製膜し、熱固定温度以上の低温に加熱した金属板に当接し挟み付けて積層し、樹脂フィルム被覆金属板とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂を加熱溶解してTダイから連続的に帯状に押し出して冷却固化し、次いでガラス転移温度（以下 T_g という） $\sim T_g + 80^\circ\text{C}$ の範囲の延伸温度で一軸方向または二軸方向に延伸し、熱固定せずに幅方向の両端部をトリミングした後、コイル状に巻き取ることを特徴とする、金属板被覆用樹脂フィルムの製造方法。

【請求項2】 熱可塑性樹脂を加熱溶解してTダイから連続的に帯状に押し出して冷却固化し、次いで $T_g \sim T_g + 80^\circ\text{C}$ の範囲の延伸温度で一軸方向または二軸方向に延伸し、次いで延伸温度を超え、延伸温度 $+50^\circ\text{C}$ までの範囲の温度で熱固定し、幅方向の両端部をトリミングした後、コイル状に巻き取ることを特徴とする、金属板被覆用樹脂フィルムの製造方法。

【請求項3】 熱可塑性樹脂からなり、 $T_g \sim T_g + 80^\circ\text{C}$ の範囲の延伸温度で一軸または二軸延伸した後の熱固定が施されていないことを特徴とする、金属板被覆用樹脂フィルム。

【請求項4】 熱可塑性樹脂からなり、 $T_g \sim T_g + 80^\circ\text{C}$ の範囲の延伸温度で一軸または二軸延伸した後、延伸温度を超え、延伸温度 $+50^\circ\text{C}$ までの範囲の温度で熱固定してなることを特徴とする、金属板被覆用樹脂フィルム。

【請求項5】 熱可塑性樹脂がポリエステル樹脂である、請求項1乃至4に記載の金属板被覆用樹脂フィルム。

【請求項6】 ポリエステル樹脂の固有粘度が0.6～1.6である、請求項5に記載の金属板被覆用樹脂フィルム。

【請求項7】 前記ポリエステル樹脂が単層または2層以上の複層のフィルムである請求項5または6に記載の金属板被覆用樹脂フィルム。

【請求項8】 長尺帯状の金属板を連続的に巻き戻しながら請求項3または5～7の何れかの樹脂フィルムの延伸温度 \sim 融解温度 $+50^\circ\text{C}$ の温度に加熱し、その少なくとも片面に、コイル状に巻き取られた請求項3または5～7のいずれかの樹脂フィルムを巻き戻しながら当接し、両者を一對の圧接ロールで挟み付けて圧着した後、 T_g 以下に急冷することを特徴とする、樹脂フィルム被覆金属板の製造方法。

【請求項9】 長尺帯状の金属板を連続的に巻き戻しながら請求項4または5～7の何れかの樹脂フィルムの熱固定温度 \sim 融解温度 $+50^\circ\text{C}$ の温度に加熱し、その少なくとも片面に、コイル状に巻き取られた請求項4または5～7のいずれかの樹脂フィルムを巻き戻しながら当接し、両者を一對の圧接ロールで挟み付けて圧着した後、 T_g 以下に急冷することを特徴とする、樹脂フィルム被覆金属板の製造方法。

【請求項10】 請求項8の製造方法を用いて、金属板

の少なくとも片面を請求項3、または5～7のいずれかの樹脂フィルムで被覆してなる樹脂フィルム被覆金属板。

【請求項11】 請求項9の製造方法を用いて、金属板の少なくとも片面を請求項4、または5～7のいずれかの樹脂フィルムで被覆してなる樹脂フィルム被覆金属板。

【請求項12】 金属板に被覆された後の樹脂フィルムが無配向である、請求項11の樹脂フィルム被覆金属板。

【請求項13】 金属板が錫めっき鋼板、電解クロム酸処理鋼板、アルミニウム合金板のいずれかである、請求項10～12のいずれかの樹脂フィルム被覆金属板。

【請求項14】 金属板と樹脂フィルムの間に接着プライマーが介在してなる請求項10～13のいずれかの樹脂フィルム被覆金属板。

【請求項15】 請求項10～14のいずれかの樹脂フィルム被覆金属板を絞りしごき加工してなる缶。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、金属板被覆用樹脂フィルムの製造方法、金属板被覆用樹脂フィルム、樹脂フィルム被覆金属板の製造方法、樹脂フィルム被覆金属板およびそれを成形してなる缶に関する。具体的には、金属板に被覆した後の樹脂フィルムを無配向状態とするのに適した金属板被覆用樹脂フィルムの製造方法、金属板被覆用樹脂フィルム、樹脂フィルム被覆金属板の製造方法、樹脂フィルム被覆金属板およびそれを成形してなる缶に関する。

【0002】

【従来の技術】 この十数年来、電解クロム処理鋼板（ティンフリースチールまたはTFS、以下TFSという）にポリエステル樹脂を被覆してなる樹脂被覆金属板を絞りしごき加工してなる缶（以下、樹脂被覆絞りしごき缶という）が、多くの飲料の容器として用いられてきた。特に、塗料を塗装した缶とは異なり、昨今巷間で問題となっている塗料に含まれる環境影響因子であるビスフェノールの影響を受けない樹脂被覆缶は、さらに大きな需要が見込まれている。一方、省資源の観点から、飲料用の容器の軽量化は年毎に進行し、それを満足するために樹脂被覆絞りしごき缶においては、缶胴部の減厚加工度を上昇させることによって缶胴部の厚さを減少させて軽量化を図っている。そのため、樹脂被覆金属板においては、金属板のみならず樹脂フィルムの加工性の一層の向上が必要となってきている。

【0003】 従来、飲料缶に用いられる樹脂被覆金属板としては、二軸延伸を施して配向性を付与した樹脂フィルムを金属板に熱接着したものが用いられていた。初期の樹脂被覆絞りしごき缶においては缶胴部の減厚加工度はそれほど高いものではなく、熱接着時の加熱により樹

脂フィルムの配向度をある程度減少させた状態の樹脂フィルム被覆金属板でも十分に絞りしごき加工することが可能であった。しかし、缶胴部の減厚加工度が高まるのに伴って、樹脂フィルムの配向度を低下させないと樹脂フィルムが裂けたり、金属板から剥離し、絞りしごき加工することができない。そのため、缶胴部の減厚加工度の上昇に伴って、熱接着時の加熱によって配向度を減少させる程度はますます進み、金属板に被覆した状態で無配向の状態とする必要が生じてきている。

【0004】元来、樹脂被覆絞りしごき缶に用いられる樹脂フィルムとしては、二軸延伸加工を施したのち樹脂の融点に近い温度で熱固定した一般的な包装用途に用いられるフィルムが用いられていたが、このような一般包装用のフィルムは、樹脂を加熱溶解してシート状に固化させた後、融点以下の加工しやすい温度に加熱し、二軸延伸加工を施してフィルムに配向を付与し、次いで延伸加工温度以上でかつ融点未満の温度範囲で熱固定して得られるものであり、強度および耐熱性には優れてはいるものの、フィルムを加熱して金属板に融着し、延伸加工による配向を一定範囲内に低下させて強度を低下させて良好な加工性を付与するには取り扱いが難しく、金属板に熱融着させる点からは必ずしも最適なフィルムとは言い難かった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の問題を解決することを目的として、金属板に無配向状態で被覆しやすい金属板被覆用樹脂フィルムの製造方法、それを用いて作成した金属板被覆用樹脂フィルム、金属板に無配向状態で被覆しやすい樹脂フィルム被覆金属板の製造方法、それを用いて作成した樹脂フィルム被覆金属板、およびそれを成形してなる缶を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の金属板被覆用樹脂フィルムの製造方法は、熱可塑性樹脂を加熱溶解してＴダイから連続的に帯状に押し出して冷却固化し、次いで $T_g \sim T_g + 80^\circ\text{C}$ の範囲の延伸温度で一軸方向または二軸方向に延伸し、熱固定せずに幅方向の両端部をトリミングした後、コイル状に巻き取る、または熱可塑性樹脂を加熱溶解してＴダイから連続的に帯状に押し出して冷却固化し、次いで $T_g \sim T_g + 80^\circ\text{C}$ の範囲の延伸温度で一軸方向または二軸方向に延伸し、次いで延伸温度を超え、延伸温度 $+50^\circ\text{C}$ までの範囲の温度で熱固定し、幅方向の両端部をトリミングした後、コイル状に巻き取ることを特徴とする。本発明の金属板被覆用樹脂フィルムは、熱可塑性樹脂からなり、 $T_g \sim T_g + 80^\circ\text{C}$ の範囲の延伸温度で一軸または二軸延伸した後の熱固定が施されていない、または熱可塑性樹脂からなり、 $T_g \sim T_g + 80^\circ\text{C}$ の範囲の延伸温度で一軸または二軸延伸した後、延伸温度を超え、延伸温度 $+50^\circ\text{C}$ までの範囲

の温度で熱固定してなることを特徴とし、さらに熱可塑性樹脂がポリエステル樹脂であり、さらにポリエステル樹脂の固有粘度が $0.6 \sim 1.6$ であり、またさらに前記樹脂フィルムが単層または２層以上の複層のフィルムであることを特徴とする。

【0007】本発明の樹脂フィルム被覆金属板の製造方法は、長尺帯状の金属板を連続的に巻き戻しながら上記のいずれかの樹脂フィルムの延伸温度～融解温度 $+50^\circ\text{C}$ の温度に加熱し、その少なくとも片面に、コイル状に巻き取られた上記のいずれかの樹脂フィルムを巻き戻しながら当接し、両者を一對の圧接ロールで挟み付けて圧着した後、 T_g 以下に急冷することを特徴とする。本発明の樹脂フィルム被覆金属板は、上記の製造法を用いて、金属板の少なくとも片面を上記の樹脂フィルムで被覆してなる樹脂フィルム被覆金属板であり、金属板に被覆された後の樹脂フィルムが無配向であること、金属板が錫めっき鋼板、ＴＦＳ、アルミニウム合金板のいずれかであること、または金属板と樹脂フィルムの間に接着プライマーが介在してなることを特徴とする。本発明の缶は、上記のいずれかの樹脂フィルム被覆金属板を絞りしごき加工してなる缶である。

【0008】

【発明の実施の形態】初期の樹脂被覆絞りしごき缶においては缶胴部の減厚加工度はそれほど高いものではなく、二軸延伸を施して配向性を付与した樹脂フィルムを金属板に熱接着し、熱接着時の加熱により樹脂フィルムの配向度をある程度減少させた状態の樹脂フィルム被覆金属板でも十分に絞りしごき加工することが可能であった。そのため、熱融着する樹脂フィルムとしては、二軸延伸加工を施したのち樹脂の融点に近い温度で熱固定した一般的な包装用途に用いられるフィルムが用いられていたが、このような一般包装用のフィルムは、強度および耐熱性には優れてはいるものの、フィルムを加熱して金属板に融着し、延伸加工による配向を一定範囲内に低下させるには取り扱いが難しく、金属板に熱融着させる点からは必ずしも最適なフィルムとは言えなかった。

【0009】近年、省資源の観点から樹脂被覆絞りしごき缶の軽量化が叫ばれ、缶胴部の減厚加工度が高まるのに伴い、前記したように樹脂フィルムの配向度をさらに低下させる必要から、金属板に被覆した後は樹脂の配向が完全に消失した状態とすることが求められている。本発明においては、金属板に被覆した後の樹脂フィルムを無配向状態とするのに適した金属板被覆用樹脂フィルムについて鋭意検討した結果、熱可塑性樹脂を加熱溶解してＴダイから連続的に帯状に押し出して冷却固化し、次いで一定温度範囲で延伸加工した後、熱固定せずに、または延伸加工した後一定の温度範囲で熱固定して延伸フィルムを製膜することにより、極めて容易に金属板に熱融着することが可能な樹脂フィルムが得られることが判明した。以下、本発明を説明する。

【0010】本発明に用いる樹脂フィルムとしては、加工性、密着性、価格等の観点から熱可塑性樹脂が好ましく、中でもポリエステル樹脂かなるフィルムは衛生性、リサイクル性の観点からより好ましく用いられる。以下、樹脂フィルムがポリエステル樹脂フィルムである場合を例に、本発明を説明する。

【0011】本発明に用いる樹脂フィルムは、通常の製膜装置を用いて製膜する。すなわち樹脂ペレットを押し出し機で加熱溶融した後、Ｔダイから冷却されたキャスティングロール上にシート状に押し出し、冷却固化させる。次いでロールを用いて長手方向に、テンタを用いて幅方向に、逐次に二軸方向に延伸加工する。またパンタグラフ法を用いて同時に二軸延伸加工してもよいし、前記の逐次二軸延伸加工において幅方向の延伸加工を省略し、長手方向のみの一軸延伸加工を施してもよい。本発明においては延伸加工を樹脂の $T_g \sim T_g + 80^\circ\text{C}$ の範囲の温度で実施することを特徴とする。すなわち、下限の温度は、冷却固化したシート状の樹脂の延伸加工性を確保するために必要な T_g とし、上限温度は樹脂の溶融温度、好ましくは $T_g + 80^\circ\text{C}$ とする。本発明においては、樹脂フィルム金属板に加熱接着させる際に容易に接着可能とするために、延伸加工後に通常実施される熱固定を省略するか、または熱固定を可能な限り低温で実施することを特徴とする。そのため、低温で熱固定温度を実施する場合に備えて、延伸加工温度も可能な限り低温であることが好ましい。以上の理由から延伸加工温度は $T_g \sim T_g + 50^\circ\text{C}$ であることがより好ましい。

【0012】延伸倍率は特に限定するものではなく、通常実施されている長手方向及び幅方向においてそれぞれ2～4倍程度の、所定のフィルム膜厚さが得られる範囲であれば差し支えないが、延伸加工後に熱固定を実施しない場合は、長期間放置すると収縮するので、延伸倍率を通常の延伸倍率より低めの1.5～2.5倍程度に設定することが好ましい。

【0013】以上のように延伸加工を施した後、幅方向の両端部をトリミングして一定幅に揃えてコイル状に巻き取って本発明の金属板被覆用樹脂フィルムとする。または、延伸加工を施した後、加工応力を負荷した状態で熱固定する。熱固定温度は加工応力を開放しても収縮が生じないように、延伸加工温度を超え、延伸加工温度 $+50^\circ\text{C}$ で熱固定する。延伸加工温度以下では加熱しても長期間放置すると収縮し、熱固定することができない。延伸加工温度 $+50^\circ\text{C}$ を超える温度で熱固定した場合、樹脂フィルムの配向結晶が熱的に安定となり、金属板に熱融着する際に配向を消失するためにより高温かつ長時間を必要とするようになり、熱融着することが困難になる。より好ましい熱固定温度は延伸加工温度 $+10^\circ\text{C} \sim$ 延伸加工温度 $+30^\circ\text{C}$ である。このようにして熱固定した後、幅方向の両端部をトリミングして一定幅に揃えてコイル状に巻き取って本発明の金属板被覆用樹脂フィルムとする。

上記のいずれかの方法を用いて本発明の金属板被覆用樹脂フィルムが得られる。

【0014】本発明の金属板被覆用樹脂フィルムに用いる樹脂としてはポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステルなどの熱可塑性樹脂を用いることができる。中でもポリエステル樹脂は、フィルムに成形した場合の強度、気体や液体に対する耐透過性、衛生性などに加え、価格やリサイクル性の観点からより好ましく用いられる。ポリエステル樹脂としてはエチレンテレフタレート、ブチレンテレフタレート、1,4-シクロヘキサジメチルテレフタレート、エチレンイソフタレート、ブチレンイソフタレート、エチレンアジペート、ブチレンアジペート、エチレンナフタレート、ブチレンナフタレートのいずれか1種以上のエステルを含有するポリエステル樹脂であることが好ましい。また、これらのエステルのモノマーの1種類以上を重縮合して得られるポリエステル樹脂、これらのポリエステル樹脂の2種以上をブレンドしてなるポリエステル樹脂であることが好ましい。また上記の樹脂以外に、エステル単位の酸成分として、セバシン酸、トリメリット酸などを用いたもの、エステル単位のアルコール成分として、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ペンタエリスリトールなどを用いたものも適用可能である。

【0015】本発明の樹脂フィルムを被覆した金属板は、絞りしごき缶に成形するために、金属板に被覆した状態で無配向の状態とすることが不可欠である。絞りしごき缶においては、缶胴となる部分は絞りしごき加工により、金属板に被覆された樹脂フィルムは缶の高さ方向に一軸延伸され、樹脂フィルムが配向して耐透過性が向上しフィルムの強度も向上するが、缶底となる部分は絞りしごき加工では殆ど加工を受けない。そのため、缶底となった部分については缶胴部に比較して樹脂の強度が弱く、耐透過性も不足することになる。したがって、絞りしごき加工後も無配向のままとなる缶底部の樹脂フィルムの強度および耐透過性を確保するために、上記のポリエステル樹脂の固有粘度を0.6～1.6、より好ましくは0.7～1.4とすることが好ましい。固有粘度が0.6未満のポリエステル樹脂を用いた場合は樹脂フィルムの強度が極端に低下して、本発明の目的とする絞りしごき缶に適用できない。一法、固有粘度が1.6を超えると樹脂を加熱溶融させた際の溶融粘度が極端に高くなり、フィルムに製膜することが極めて困難になる。

【0016】金属板に被覆した後に樹脂フィルムの配向を消失させた樹脂フィルム被覆金属板を絞りしごき加工して成形した缶は、加工によって樹脂中に生じた応力を緩和し、配向した樹脂フィルムを熱固定するために熱処理が施される。熱処理温度が低い場合は熱固定による結晶化が十分に進行せず、したがって配向した結晶層が成長せず、耐透過性が不十分となる。一方、熱処理温度が

高い場合は結晶が粗大化して脆くなり、衝撃を加えた際に割れやすい状態、すなわち耐衝撃性に乏しくなる。そのため、耐透過性と耐衝撃性の両方を満足させる好適な熱処理温度の範囲は極めて狭く、温度の管理が極めて困難であった。樹脂フィルムをそれぞれ特性の異なる複数の樹脂からなる、少なくとも2層以上の多層フィルムとすることにより、上記の温度管理を容易化することができる。例えば、金属板に接する下層として融解温度が低く、半結晶化時間が長く結晶化しにくいポリエステル樹脂を用い、上層に融解温度が高く、半結晶化時間が短く結晶化しやすいポリエステル樹脂を用いた2層樹脂フィルムとすることにより、成形加工後の缶をより広い好適温度の範囲で熱処理することが可能となる。ここで言う融解温度は、示差走査熱分析装置(DSC)を用いて、樹脂を10℃/分の加熱速度で加熱した際に生じる吸熱ピークの最大深さを示す温度を指す。また半結晶化時間は、DSCを用いて樹脂を加熱溶融した後急冷して非晶質化し、再び結晶化領域の一定温度に昇温して一定時間保持して結晶化させた際の、保持開始から連続的に測定した吸熱量の曲線において、一定時間経過後に出現する吸熱ピークの最低部が出現するまでの時間を半結晶化時間として定義する。

【0017】上記の樹脂中には必要な特性を損なわない範囲でシリカなどの滑材、安定剤、酸化防止剤などを含有させても差し支えない。また、絞りしごき缶に成形した際に缶外面となる側の樹脂フィルム中に、ルチル型またはアナターゼ型の二酸化チタン、亜鉛華、グロスホワイト、沈降性硫酸パーライト、炭酸カルシウム、石膏、沈降性シリカ、エアロジル、タルク、焼成または未焼成クレイ、炭酸バリウム、アルミナホワイト、合成または天然のマイカ、合成ケイ酸カルシウム、炭酸マグネシウムのような白色無機顔料、カーボンブラック、マグネタイトのような黒色無機顔料、ベンガラ、鉛丹のような赤色無機顔料、群青、コバルトブルーなどの青色無機顔料、黄鉛、亜鉛黄のような黄色無機顔料、および各色の有機顔料などの顔料を15~40重量%含有していることが好ましい。含有量が15重量%未満の場合は被覆する下地の金属板の色調を十分に隠蔽することができない。一方40重量%を超えて含有させると樹脂フィルムの加工性や密着性が劣化し、好ましくない。

【0018】缶外面となる側に被覆する樹脂フィルムにおいては、単層のフィルムに上記の範囲の含有量で顔料を含有させても下地金属の色調を十分に隠蔽できない場合がある。そこで下層の樹脂フィルムに上記の好適範囲内で少な目に顔料を含有させ、上層の樹脂フィルムに多め目に顔料を含有させた、2層フィルムを適用することも可能であるし、加工性や密着性を考慮して、フィルム中の顔料含有量をさらに各層で細分化した3層以上のフィルムとしてもよい。この場合、構成樹脂としては上記のように、下層側のフィルムほど融解温度が低く、半結

晶化時間が長く結晶化しにくいポリエステル樹脂を用い、上層側のフィルムほど融解温度が高く、半結晶化時間が短く結晶化しやすいポリエステル樹脂を用いた2層樹脂フィルムとする。

【0019】樹脂フィルムの厚さは5~60μmであることが好ましく、10~40μmであることがより好ましい。厚さが5μmの場合は樹脂フィルムを金属板に被覆する作業が著しく困難になり、絞りしごき加工を施した後のフィルムに欠陥が生じやすく、耐透過性も十分ではない。一方、厚さを増加させると被覆作業性は向上し、耐透過性も十分となるが、60μmを超えて厚くすると経済的に不利となる。

【0020】上記の樹脂フィルムを被覆する基板となる金属板としては、通常の飲料缶に用いられている錫めっき鋼板(ぶりき)、電解クロム酸処理鋼板(ティンフリースチールまたはTFS、以下TFSで示す)などの各種表面処理鋼板、およびアルミニウム合金板を用いる事ができる。表面処理鋼板としては10~200mg/m²の皮膜量の金属クロムからなる下層と、クロム換算で1~30mg/m²の皮膜量のクロム水和酸化物からなる上層とからなる2層皮膜を鋼板上に形成させたTFSが好ましく、ポリエステル樹脂フィルムとの十分な密着性を有し、さらに耐食性も兼ね備えている。錫めっき鋼板としては、鋼板表面に錫を0.1~11.2g/m²のめっき量でめっきし、その上にクロム換算で1~30mg/m²の皮膜量の金属クロムとクロム水和酸化物からなる2層皮膜を形成させたもの、またはクロム水和酸化物のみからなる単層皮膜を形成させたものが好ましい。いずれの場合も基板となる鋼板は、缶用素材として一般的に用いられている低炭素冷延鋼板であることが好ましい。鋼板の板厚は0.1~0.32mmであることが好ましい。アルミニウム合金板に関しては、JISの3000系、または5000系のものが好ましく、表面に電解クロム酸処理により0~200mg/m²の皮膜量の金属クロムからなる下層と、クロム換算で1~30mg/m²の皮膜量のクロム水和酸化物の上層とからなる2層皮膜を形成させたもの、またはリン酸クロメート処理によりクロム換算で1~30mg/m²のクロム成分と、リン酸換算で0~30mg/m²のリン成分が付着しているものが好ましい。アルミニウム合金板の板厚は0.15~0.4mmであることが好ましい。

【0021】次に、上記の樹脂フィルムを上記の金属板に被覆する方法について説明する。上記の樹脂フィルムのうち、まず、延伸加工し、次いで熱固定を施さずにトリミングした後コイル状に巻き取った樹脂フィルム(以下非熱固定フィルムと言う)を金属板に被覆する場合を説明する。長尺帯状の上記の金属板をアンコイラーから巻き戻しながら非熱固定フィルムの延伸温度~融解温度+50℃の温度に加熱する。一方、コイル状に巻き取っ

た非熱固定フィルムを巻き戻しながら、前記のように加熱した金属板の少なくとも片面に当接し、両者を一對の圧接ロールで挟み付けて圧着した後、水中など、ガラス転移温度以下に急冷する。金属板の温度が延伸温度未満の場合は樹脂フィルムが金属板に熱融着しないか、または熱融着しても十分な密着力は得られない。金属板の温度が融解温度+50℃の温度を超えると樹脂フィルムの軟化が著しくなり、圧接ロールで挟み付けた際にフィルム厚さが極端に減少する。金属板を加熱するより好ましい温度範囲は延伸温度+10℃～融解温度+10℃である。

【0022】次に、延伸加工し、次いで延伸温度を超え延伸温度+50℃までの範囲の温度で熱固定し、次いでトリミングした後コイル状に巻き取った樹脂フィルム（以下熱固定フィルムと言う）を金属板に被覆する場合を説明する。長尺帯状の上記の金属板をアンコイラーから巻き戻しながら熱固定フィルムの熱固定温度～融解温度+50℃の温度に加熱する。一方、コイル状に巻き取った熱固定フィルムを巻き戻しながら、前記のように加熱した金属板の少なくとも片面に当接し、両者を一對の圧接ロールで挟み付けて圧着した後、水中など、ガラス転移温度以下に急冷する。金属板の温度が熱固定温度未満の場合は樹脂フィルムが金属板に熱融着しない。金属板の温度が融解温度+50℃の温度を超えると樹脂フィルムの軟化が著しくなり、圧接ロールで挟み付けた際にフィルム厚さが極端に減少する。金属板を加熱するより好ましい温度範囲は熱固定温度+10℃～融解温度+10℃である。

【0023】上記のようにして金属板に被覆された樹脂フィルムは、配向が消失している必要がある。上記のプロセスで得られる樹脂フィルム被覆金属板に被覆された樹脂フィルムの配向の有無は、アッペイの屈折計を用いた屈折率の測定やX線回折法による（100）面のピーク強度の測定などにより、判定することができる。上記のプロセスで得られる樹脂フィルム被覆金属板の樹脂フィルムに配向が残存する場合は、上記のプロセスにおいて圧接ロールで挟み付けた後、オープン等の加熱手段を用いて、未熱固定フィルムの場合は樹脂フィルムの延伸加工温度、熱固定フィルムの場合は熱固定温度をそれぞれ超える温度に加熱して配向を完全に消失させた後、水中など、ガラス転移温度以下に急冷する。

【0024】また、樹脂フィルムと金属板の間に接着プライマーを介在させて被覆してもよい。接着プライマー

は樹脂フィルムまたは金属板のそれぞれの接着面側に塗布などの方法を用いて予め形成させておき、接着プライマー塗布面を被覆する相手方の面に当接して被覆する。実用的には樹脂フィルムを製膜する際に、トリミングした後、コーティングロールなどを用いて樹脂フィルムの片面に接着プライマーを塗布する方法が好適に用いられる。接着プライマーとしては、エポキシ/ユリア系接着剤、ウレタン系接着剤、エポキシ/フェノール系などの接着剤を好適に用いることが出来る。厚みは0.5～30μmの範囲が好ましい。

【0025】上記のようにして得られる樹脂被覆金属板を絞りしごき加工することにより、缶胴部の減厚加工度を高めた絞りしごき缶を成形加工することができる。

【0026】

【実施例】以下、実施例にて本発明をさらに詳細に説明する。

（実施例）表1に示したエチレンテレフタレート/エチレンイソフタレート共重合ポリエステル樹脂を、2軸押出機を用いてそれぞれの融解温度（Tm）より30℃前後高い温度で加熱溶融し混合した後、ノズル幅1000mmのTダイ（2層および3層樹脂の場合はそれぞれ共押出可能なTダイ）に送り込み、ダイノズルから表1に示す温度に設定されたキャストロール上に押し出し、次いで表2に示す温度に設定された延伸加工部で、長手方向の1軸方向に延伸倍率：3.1倍、または長手方向に延伸倍率：3.1倍、および幅方向に延伸倍率：3.1倍で逐次に2軸方向に延伸加工し、フィルム状に延伸加工した。その後一部のフィルムはそのまま冷却部に導き、幅方向両端部をトリミングしてフィルム幅を800mmの樹脂フィルムとした後、コイラーに巻き取った。他のフィルムは延伸加工を施した後、表2に示す温度に設定された熱固定部に導き熱固定した後、冷却部に導き、幅方向両端部をトリミングしてフィルム幅を800mmの樹脂フィルムとした後、コイラーに巻き取った。このようにして作成した樹脂フィルムをエポキシ系の包埋樹脂に埋め込み、スライスしたのち断面を顕微鏡観察してフィルムの厚さを測定した。白色フィルムは表1に示す含有量で白色の二酸化チタンを含有させた樹脂ペレットを用い、上記の工程を経て白色樹脂フィルムとした。

【0027】

【表1】

樹脂番号	樹脂フィルムの物性								区分
	樹脂組成 (イソフタル酸 のmol%)	T _m (℃)	T _g (℃)	固有 粘度	半結晶 化時間 (秒)	TiO ₂ 含有量 (%)	厚さ (μm)	樹脂 層数	
A	PETI (12)	226	70	0.5	45	—	25	1	比較例
B	PETI (12)	226	70	0.6	55	—	25	1	本発明
C	PETI (12)	226	70	0.8	58	—	25	1	本発明
D	PETI (12)	226	70	0.8	58	—	25	1	本発明
E	PETI (12)	226	70	0.8	58	—	25	1	本発明
F	PETI (12)	226	70	0.8	58	—	25	1	比較例
G	PETI (12)	226	70	0.8	58	—	25	1	本発明
H	PETI (12)	226	70	0.8	58	—	25	1	本発明
I	PETI (12)	226	70	0.8	58	—	25	1	本発明
J	PETI (12)	226	70	0.8	58	—	25	1	本発明
K	PETI (12)	226	70	0.8	58	—	25	1	比較例
L	PETI (12)	226	70	0.8	58	—	40	1	本発明
M	PETI (12)	226	70	0.8	58	30	20	1	本発明
N	PETI (12)	226	70	1.2	65	—	25	1	本発明
O	PETI (12)	226	70	1.4	70	—	25	1	本発明
P	PETI (12)	226	70	1.6	73	—	10	1	本発明
Q	PETI (12) /PETI (20)	226 /210	70 /67	0.8 /1.0	58 /182	30 /40	15 /5	2	本発明
R	PETI (5) /PETI (15)	240 /220	73 /69	1.0 /1.0	27 /138	40 /15	10 /10	2	本発明
S	PETI (5) /PETI (12) /PETI (15)	240 /226 /220	73 /70 /69	0.8 /0.8 /0.8	14 /58 /130	40 /30 /10	5 /10 /5	3	本発明

注) 樹脂番号Q、R、Sでは、上層フィルム/下層フィルム、上層フィルム/中間フィルム/下層フィルムの各層の物性を示す。

【0028】

【表2】

樹脂番号	製膜条件			区分
	延伸	延伸温度 (℃)	熱固定温度 (℃)	
A	2軸	100	120	比較例
B	2軸	100	120	本発明
C	2軸	70	—	本発明
D	2軸	70	100	本発明
E	2軸	150	160	本発明
F	2軸	160	170	比較例
G	2軸	120	140	本発明
H	2軸	100	100	本発明
I	2軸	90	100	本発明
J	2軸	80	130	本発明
K	2軸	100	160	比較例
L	1軸	110	150	本発明
M	2軸	100	110	本発明
N	2軸	100	130	本発明
O	2軸	100	120	本発明
P	2軸	90	110	本発明
Q	2軸	90	100	本発明
R	2軸	100	120	本発明
S	2軸	100	120	本発明

【0029】このようにして作成したフィルムを、公知の積層装置を用いて表3に示す金属板に表3に示す条件

で積層して被覆した。なお、金属板の板厚はAl合金板が0.3mmで、それ以外は0.2mmとした。試料8と9は接着プライマーを使用し、それ以外は使用しなかった。積層速度（金属板および樹脂フィルムの送り速度）はいずれの場合も150m/分とし、圧接ロールを用いて加圧接着した後水中に急冷し、次いで乾燥した。接着プライマーを用いて積層する場合は、樹脂フィルムの片面に事前に接着プライマーとしてエポキシ/フェノール系接着剤を乾燥後の厚さで1.0μmに塗布し、接着プライマーの塗布面が金属板と接するようにして積層した。このようにして、樹脂フィルム被覆金属板を作成した。この樹脂フィルム被覆金属板に被覆した樹脂フィルム、および金属板に被覆する以前の樹脂フィルムのそれぞれについて（100）面の回折強度を公知のX線回折法を用いて測定し、両者のフィルムの回折強度比（残存配向度（%）＝（被覆後ピーク強度/被覆前ピーク強度）×100%）を測定し、配向の残存程度を求めた。

【0030】上記のようにして得られた樹脂フィルム被覆金属板を、下記のように絞りしごき加工して有底円筒状の缶に成形加工した。樹脂フィルム被覆金属板を直径：160mmのブランクに打ち抜いた後、白色樹脂被覆面が缶の外面となるようにして、缶底径：100mmの絞り缶とした。次いで再絞り加工により、缶底径：80mmの再絞り缶とした。さらにこの再絞り缶を複合加工により、ストレッチ加工と同時にしごき加工を行い、

缶底径：65mmの絞りしごき缶とした。この複合加工は、缶の上端部となる再絞り加工部としごき加工部の間隔は20mm、再絞りダイスの肩アールは板厚の1.5倍、再絞りダイスとポンチのクリアランスは板厚の1.0倍、しごき加工部のクリアランスは元板厚の0.5倍

となる条件で実施した。次いで公知の方法で缶上部をトリミングして缶高さを揃え、ネックイン加工、フランジ加工を施し、絞りしごき缶を得た。

【0031】

【表3】

試料 番号	金 属 板						樹脂フ ィルム (内/ 外)	残存 配向 度 (%)	区 分	
	種 類	表面処理皮膜 (mg/m ²)								加熱 温度 (℃)
		Sn	Cr ³	Cr ⁶	Cr	P				
1	TFS	—	180	25	—	—	230	A/N	0	比較例
2	鋳めっき鋼板	1200	15	8	—	—	180	B/N	0	本発明
3	鋳めっき鋼板	1200	15	8	—	—	140	C/N	0	本発明
4	TFS	—	180	25	—	—	230	D/N	0	本発明
5	TFS	—	180	25	—	—	275	E/R	0	本発明
6	TFS	—	180	25	—	—	240	F/N	14	比較例
7	TFS	—	180	25	—	—	235	G/N	0	本発明
8	鋳めっき鋼板	1200	15	8	—	—	100	H/Q	0	本発明
9	鋳めっき鋼板	1200	15	8	—	—	120	I/S	0	本発明
10	TFS	—	180	25	—	—	200	J/S	0	本発明
11	Al合金板	—	—	—	25	20	250	K/N	8	比較例
12	Al合金板	—	—	—	25	20	250	L/N	0	本発明
13	TFS	—	180	25	—	—	240	M/R	0	本発明
14	TFS	—	180	25	—	—	240	O/R	0	本発明
15	鋳めっき鋼板	—	180	25	—	—	200	P/N	0	本発明

注) Cr³⁺:金属クロム、Cr⁶⁺:クロム水和酸化物、Cr:クロム成分、P:リン成分、内/外:缶に成形加工した際の金属板の缶内面側/缶外面側

【0032】(特性評価)上記の樹脂フィルム被覆金属板の特性を、下記の評価項目について評価した。

[加工性]上記の樹脂フィルム被覆金属板を絞りしごき加工して成形した缶を肉眼観察し、下記の基準で成形性を評価した。

◎ : 微小クラック、フィルム割れ、フィルム剥離は一切認められない。

○ : 実用上問題とならない程度のわずかな微小クラック、および上端部に極く僅かなフィルム剥離が認められる。

△ : 実用上問題となる程度の微小クラック、フィルム割れ、および上端部にフィルム剥離が認められる。

× : 成形加工時に破損する。

【0033】[耐食性]上記の絞りしごき缶に水を充填し、缶と同一の樹脂フィルム被覆板から作成した蓋を巻締めて密封し、130℃で30分間加熱蒸気中で殺菌処理し、37℃で1ヶ月経時させた後開封し、缶内部の錆の発生状況を肉眼観察し、下記の基準で耐食性を評価した。

◎ : 錆の発生は認められない。

○ : 実用上問題とならない程度のわずかな錆が認められる

△ : 実用上問題となる程度の錆が認められる

× : 表面にかなりの錆が認められる。

これらの特性評価を表4に示す。

【0034】表4に示すように、本発明の樹脂フィルム

被覆金属板は、優れた成形性を有しており、本発明の樹脂フィルム被覆金属板を絞りしごき加工した缶は、樹脂フィルムの微小クラックやフィルム割れまたは、フィルム剥離がなく、優れた耐食性を示す。

【0035】

【表4】

試料番号	特 性 評 価		区 分
	加工性	耐食性	
1	◎	△	比較例
2	◎	◎	本発明
3	◎	◎	本発明
4	◎	◎	本発明
5	◎	◎	本発明
6	△	×	比較例
7	◎	◎	本発明
8	◎	◎	本発明
9	◎	◎	本発明
10	◎	◎	本発明
11	○	×	比較例
12	◎	◎	本発明
13	◎	◎	本発明
14	◎	◎	本発明
15	◎	◎	本発明

【0036】

【発明の効果】本発明の樹脂フィルム被覆金属板は、熱可塑性樹脂を加熱溶解してTダイから連続的に帯状に押し出して冷却固化し、次いでTg近辺の低温の一定温度

範囲で延伸加工した後、熱固定せずに、または延伸加工した後に延伸加工温度近辺の低温の一定の温度範囲で熱固定して延伸フィルムを製膜してなる金属板被覆用樹脂フィルムであり、極めて容易に金属板に熱融着して無配向化させることが可能であり、絞りしごき加工を施して

も微小クラック、フィルム割れ、フィルム剥離を発生することなく、優れた加工性を示す。また、本発明の樹脂フィルム被覆金属板に水を充填し、加熱殺菌した後長時間経時させても錆が発生せず、優れた耐食性を示す。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AA22A AB01A AB10A AB21A
AB31A AK01B AK01E AK41B
AK41C AK41D AK41E BA02
BA03 BA05 BA06 BA10A
BA10B BA10E EC032 EH17B
EH17E EH17I EH71A EJ37B
EJ37E EJ37I EJ422 EJ69A
GB16 JA06B JA06C JA06D
JA06E JB02 JB16B JB16E
JC00 JJ03 JK14 JL01
4F210 AA24 AC03 AG01 AG03 AH55
QA03 QC01 QC05 QD13 QG01
QG15 QW07
4F211 AA24 AC03 AD03 AD05 AG01
AG03 AH55 TA01 TA13 TC02
TD11 TH03 TH06 TQ03 TW15